

公開特許公報

(全 12 頁)

⑭代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名
最終頁に続く

BNSDOCID: <JP_____352083686A_1>

ナフタール基を示し、nは2又は3を示す。但しxが0でnが2のときはRがO-, N-, P-テトラフェニル基、P-トリル基であることにはない。]

で表わされる1,3-アルキレン-ヒダントインまたは1,3-アルキレン-イソチオヒダントイン誘導体に関するものである。

本発明者らは、3-置換ヒダントインの殺草活性について検討を加えて來たが、今回上式の如くヒダントイン構造の1位と3位にアルキレン基を有する新規化合物が除草効果、殺虫効果の一層すぐれた、かつ化合物の単物へのなじみ易さの強化(蓄積をえれば、リポフィラジク/ハイドロフィリクとの適度のバランス)、海用殺の燃費化傾向の増大など好ましい性質を有することを知つた。

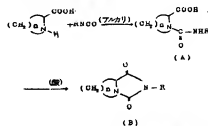
また上記化合物の誘導で主要な成分はプロリン及びピペコリン酸である。そしてプロリン、特にL-プロリンはAに立つて必須アミノ酸であり、自然界に多く存在するものである。またL-

特許第52-83686(2)

ーピペコリン酸もリジン代謝物であることが知られており、更にリシン、インゲンマメその他の植物にその存在が知られているものである。したがつて、本発明化合物は環境条件下での問題を解決する可能性が大きい。本発明はかかる知見をもつて完成されたものである。

本発明のヒダントイン誘導体は、例えばプロリンまたはピペコリン酸とイソシアネートまたはイソチオシアネートを反応により反応せしめることによつて知られる。これを反応式で示せば次の如くである。

(1) $x=0$ の場合



(式中Rは上記したと同じ基族を有する。)

プロリンまたはピペコリン酸の塩類を水一脂系(ベンゼン、トルエン、エーテル、DMFなど)系に懸濁もしくは溶解せしめ、イソシアネートを反応せしめ、ヒダントイン酸(A)を得る。次いでこの化合物(A)は酸(塩酸、硫酸など)の存在下加熱(80-150°C)することにより脱水化せしめる。生成したヒダントインは純度、クロマトグラフィー、蒸留などの方法によつて精製される。

(ii) $x=0$ の場合



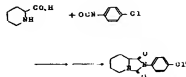
プロリンまたはピペコリン酸とイソチオシアネートを適当な脂系(メタノール、エタノール、イソプロピルエーテル、DMF、DMSO、ベンゼン、トルエンなど)中で加熱処理すれば酸を加えることによつて高収率で得られる。精製はx=0の場合と

同じである。

(式中、Rは上記したと同じ基族をもつ)なみプロリンは、その合成法についていろいろ考案されており、更に植物系による製造などもよく知られている。またピペコリン酸は、ピコリン酸の加水加水反応で容易に得られるものである。

以下で、本発明化合物の製造の具体例を参考例として挙げる。

参考例1



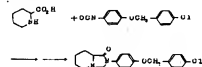
ピペコリン酸1.74g(0.015mol)、水酸化ナトリウム0.4g(0.015mol)、水35mlの他、攪拌しつつトルエン20mlを添加

かしたロータロルフエニルイソシアネート 2.30 g (0.01 モル) を加えた。* 時間後、反応液を 20 ml のエーテルで 2 度抽出した後、水層に炭酸水を加えて酸性とすると黒色の固体が析出した。この炭酸水を廃棄しつつ、同量加炭酸水は、炭酸まで冷却した。析出物をろ取し、水洗した後、インプロパノールより再結晶して上記の 3- (ロータロルフエニル) - 1,3-エトラメチレンヒダントイン 3.22 g (収率 81.1%) を得た。融点 157~158°C。

元素分析値 ($C_{22}H_{21}O_3N_3$ として)

	C	H	N	O
計算値	78.78	4.92	10.38	13.40
実測値	79.11	4.94	10.42	13.44

参考例 2

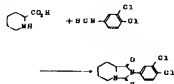


ブロリン 1.12g (0.01 モル)、エタノール 15 ml の混合物に、p-ブロムフェニルイソシアネート 2.16g (0.01 モル) を加えた後、1 時間沸浴上で加熱反応した。放熱後、析出した結晶をろ取し、これを酢酸エチル-エタノールより再結晶して上記の 3- (p-ブロムフェニル) - 1,3-エトラメチレン-2-チオヒダントイン 3.60g (収率 83.6%) を得た。融点 159.5~161°C。

元素分析値 ($C_{20}H_{15}BrO_3N_3$ として)

	C	H	N	Br
計算値	44.31	3.56	7.00	10.30
実測値	44.08	3.29	6.78	10.39

参考例 3

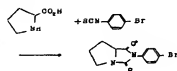


特開第 52-83686 (B)
ビベコリン酸 1.39g (0.01 モル)、水酸化ナトリウム 0.4g (0.01 モル)、水 30 ml の混合物に、p-タクロベンジルオキシフェニルイソシアネート 2.60g (0.01 モル) を 20 分 10 ml 程度所せしめたものを攪拌しつつ加えた。* 時間後、反応液に炭酸水を加えて酸性とした後、これを 2 時間攪拌しつつ加熱炭化し、放熱後析出物をろ取し、水洗したのち、DMF-エタノールより再結晶して上記の 3- (p-タクロベンジルオキシ) フェニル) - 1,3-エトラメチレンヒダントイン 2.93g (収率 79.0%) を得た。融点 152~153°C。

元素分析値 ($C_{26}H_{23}O_3N_3$ として)

	C	H	N	O
計算値	64.78	5.17	7.56	9.56
実測値	64.73	5.01	7.43	9.55

参考例 4








ビベコリン酸 1.39g (0.01 モル)、エタノール 15 ml の混合物に、3,4-ジクロロフェニルイソシアネート 2.60g (0.01 モル) を加えた後、沸浴上で 20 分間加熱炭化した。放熱後、析出せる結晶をろ取し、DMF-エタノールより再結晶して上記の 3- (3,4-ジクロロフェニル) - 1,3-エトラメチレン-2-チオヒダントイン 3.72g (収率 88.3%) を得た。融点 159~163°C。







元素分析値 ($C_{20}H_{13}Cl_2O_3N_3$ として)







	C	H	N	Cl
計算値	49.23	3.89	8.87	10.17
実測値	49.19	3.76	8.78	10.06







次に本発明に係るヒダントイン化合物の具体例を第 1 表に示す。







表中、元素分析値は上記の計算値、下段に実測値を示す。







化合物 No.	構 造 式	融 点 (°C)	元 素 分 析 值 (%)			
			C	H	N	X
1		133-6	38.92 33.07	3.90 3.22	9.26 9.71	
2		138-40	49.21 49.22	4.13 3.96	12.17 12.11	
3		136-3	42.40 42.41	3.77 3.77	11.32 11.33	
4		131-2	48.60 48.51	4.30 4.12	10.76 10.70	
5		142, 3-4, 3	41.22 41.41	4.73 4.22	11.96 11.69	

6		132, 3-4, 2	37.69 37.61	4.62 4.29	11.12 11.09	X=Cl 14.14 14.22
7		176-6	42.23 42.41	2.76 2.70	9.69 9.36	X=Br 27.02 27.19
8		142-2	30.22 30.21	2.24 2.20	9.22 9.40	X=Cl 24.27 24.41
9		117-2, 3	42.29 42.73	1.22 1.26	11.27 11.33	
10		122-2	32.92 32.70	4.92 4.26	10.22 10.22	X=Cl 13.40 12.31
11		122-7	30.20 30.24	4.24 4.02	9.04 9.13	X=Br 22.23 22.24

12		124-7	41.83	4.40	11.47	
			41.91	4.44	11.41	
13		124-8	34.37	4.37	9.39	
			34.31	4.44	9.21	
14		144-2	34.72	4.74	13.27	
			34.77	4.82	13.14	
15		144-3-4	41.83	4.40	11.47	
			41.92	4.43	11.31	
16		134-3-4	44.40	4.20	10.74	
			44.29	4.21	10.72	
17		127-21	42.47	4.41	10.21	
			42.33	4.71	10.22	

18		141-3-2	42.89	2.21	11.27	
			42.40	2.31	11.14	
19		127-1	31.71	4.72	10.21	X=O1
			31.11	4.74	10.42	13.40
20		171-7	30.30	4.24	9.04	X=Br
			30.21	4.14	8.27	21.21
21		204-7	42.24	2.41	7.27	
			42.99	2.47	7.41	
22		190-1	34.72	4.74	13.27	
			34.41	4.81	13.22	
23		187-90	32.19	4.00	9.37	X=Cl
			31.92	3.21	9.11	23.71

26		133-4	69.79 7.03 10.83 69.68 7.11 10.72
27		172-3	60.32 3.42 10.03 X=Cl 60.29 3.41 10.01 12.72 12.81
28		184.5-8	52.02 6.68 8.67 X=Br 31.89 6.68 8.31 26.73 26.91
29		132-3	66.78 3.17 7.86 X=Cl 66.73 3.01 7.43 7.36 7.83
30		147-7	50.88 3.39 7.83 X=Cl 50.43 3.49 7.92 26.87 26.78
31		177-9	52.19 6.06 7.37 X=Cl 52.28 6.19 7.40 23.71 23.88

点	構造式	(C)	C	H	N	B	X
30		132-9	51.77 3.67 7.32 10.68 51.76 3.61 7.32 10.66				
31		213-9.5	63.38 3.73 11.37 12.02 63.39 3.71 11.39 12.10				
32		181-2	57.32 3.38 10.68 12.22 57.30 3.33 10.72 12.23				
33		169-6.5	59.02 6.14 10.20 12.02 X=Cl 58.99 6.27 10.27 11.96 13.29 13.48				
34		137.5-61	66.31 3.36 7.00 10.20 X=Br 66.08 3.39 8.78 10.29 23.68 23.89				
35		148.2-70	51.77 6.00 12.16 11.26 52.11 6.06 12.00 11.92				

36		180.3-1	97.87 3.38 9.30 10.45 X=Cl 97.93 3.48 9.39 10.88 33.39 33.46
37		187-8	47.30 9.40 7.51 8.40 X=Cl 47.23 9.40 7.48 8.39 9.31 9.38
38		131.3-3	49.38 4.19 10.96 12.32 49.48 4.08 11.03 12.18
39		147-8.3	49.38 4.19 10.96 12.32 49.46 4.22 10.61 12.32
40		140	39.07 9.96 10.40 12.13 39.33 9.03 10.48 12.32
41		148.3-70	48.01 9.03 8.41 9.84 X=Br 48.18 9.19 8.73 10.02 26.37 26.48

42		193.3-8	33.49 4.19 8.91 10.30 33.41 4.08 8.99 10.12
43		101.3-2	47.31 9.33 9.36 10.40 47.30 9.38 9.18 10.66
44		138-40	40.84 5.84 10.14 11.40 41.06 6.12 10.01 11.96
45		141.3-2.3	42.00 4.23 9.43 11.04 42.38 4.32 9.81 11.02
46		126-7	39.07 9.96 10.40 12.13 38.93 9.88 10.49 12.30
47		180-2	48.01 9.03 8.41 9.84 X=Br 48.18 9.01 8.43 9.81 26.37 26.49

28		310-2	61.96 3.52 7.23 2.61 Km1 61.46 3.28 7.91 2.24 38.34
29		188-91	33.39 6.20 16.93 11.01 33.81 6.72 16.69 10.86
30		319-22	69.23 3.86 2.89 10.17 KmCl 69.19 3.76 2.78 10.06 22.50 22.76
31		159-61	63.66 4.61 10.21 11.69 63.69 4.53 10.20 11.83
32		193-8	37.06 3.13 7.20 10.88 KmCl 37.12 3.28 7.73 10.68 12.03 12.13
33		313-6	69.36 4.96 2.26 7.93 KmBr 69.49 4.60 2.08 7.28 23.34 23.38

34		190-1	62.07 4.92 7.26 2.29 KmCl 61.98 4.99 7.26 2.31 9.19 9.08
35		196-8	68.89 3.96 7.62 10.82 68.91 3.28 7.27 10.88
36		178-6	67.82 3.23 7.30 10.43 KmCl 67.71 3.29 7.27 10.72 23.56 23.61
37		184-6	67.22 3.86 2.89 10.17 KmCl 67.36 3.76 2.73 10.11 22.50 22.39

本発明により得られた化合物は以下の試験例に示される様にすぐれた除草効果、殺菌効果をも有し、農薬としての用途が期待される。なお、本発明の化合物を農薬として使用する場合は例えば特願昭50-14211号に示す様な剤体を用いるとよい。

試験例1 灌水土壌処理試験

1/3000アールのワグネルポットに水田土壌を入れ、表層にノビエおよびキカンダサの種子の混入した土壌を入れ、更に水稲苗(3葉期)を移植して、水深を3cmに保ち、3日後に下記第2表に示す化合物の化合物の投与を有効成分量がアール当たり10gおよび30gになる様に水面に均一に散布処理した。処理してから3日間、3cm/日の灌水水深を与え、その後は灌水処理を行わず、葉期散布より3日後にその除草力および水稲苗に対する影響を調査した。その結果を第2表に示す。なお詳細の基準は下記の通りである。

除草力の基準

- 0 無
1 微
2 小
3 中
4 大
5 極大(枯死)

作物に対する影響の基準

- 0 無害
1 微害
2 小害
3 中害
4 大害
5 枯死

第 2 表

化合物名 P/μ	濃 量 g/μ	除 草 力		稲に対する影響
		ノビエ	キカンダサ	
1	30	4	3	0
	10	3	3	0
3	30	4	3	0
	10	3	4	0
5	30	3	3	0
	10	4	3	0
6	30	3	3	0
	10	3	3	0
9	30	4	3	0
	10	3	4	0
12	30	4	4	0
	10	3	4	0
13	30	3	3	0
	10	3	4	0
15	30	3	3	0
	10	4	3	0
16	30	3	3	0
	10	3	3	0
17	30	3	3	0
	10	4	3	0
18	30	3	3	0
	10	3	3	0
19	30	3	3	0
	10	3	3	0
23	30	3	3	0
	10	3	3	0
27	30	3	3	0
	10	3	3	0

30	30	4	3	0
	10	3	3	0
31	30	3	3	0
	10	4	3	0
33	30	3	3	0
	10	3	3	0
36	30	3	3	0
	10	3	3	0
37	30	3	3	0
	10	3	3	0
38	30	4	3	0
	10	3	4	0
40	30	3	3	0
	10	3	3	0
43	30	3	3	0
	10	4	3	0
45	30	3	3	0
	10	3	3	0
46	30	3	3	0
	10	3	3	0
48	30	3	3	0
	10	3	3	0
51	30	3	3	0
	10	4	3	0
53	30	3	3	0
	10	3	3	0
56	30	3	3	0
	10	3	3	0
58	30	4	3	0
	10	3	3	0
無処理区	—	0	0	0

試験例 5 畑地土壌処理

1/50000アールのワグネルポットに畑地土壌を詰め、この畑地深さ2〜3cmにコムギ、ダイズ、トウモロコシを播種し、ついで土壌表層にノヒシバ、ハキダノギタ種子を播種した後、下記表5に示す化合物Aの化合物の水和剤の水による稀釈液を有効成分量がアール当り10gおよび30gとなる様に土壌表面に均一に散布した。処理してから30日後にその除草力をノヒシバおよびハキダノギタについて調査した。また同時にコムギ、ダイズ、トウモロコシについて被害を調査した。評価は試験例1の基準と同じである。その結果を第5表に示す。

第 5 表

化合物	濃 度	除 草 力	作物に対する影響		
薬 名	g/l	ノヒシバ	ハキダノギタ	コムギ	ダイズ トウモロコシ
2	30	4	3	0	0
	10	3	2	0	0
3	30	3	2	0	0
	10	4	3	0	0
4	30	3	3	0	0
	10	4	3	0	0
7	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0
8	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0
10	30	4	3	0	0
	10	3	3	0	0
12	30	4	3	0	0
	10	2	3	0	0
14	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0
22	30	3	3	0	0
	10	4	3	0	0
23	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0
24	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0
25	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0
26	30	3	3	0	0
	10	3	3	0	0

噴霧器で土壌に散布した。

処理してから30日後に試験例1の除草力の基準に従って調査した。その結果を第6表に示す。なお散布時の供試植物の生育程度はヒエおよびノヒシバは3〜5葉期、ダイコンは第一本葉期であり、この場合のダイコンは広葉草の代替植物として使用した。

第 6 表

化合物	濃 度	除 草 力			
薬 名	g/l	ヒエ	ノヒシバ	ダイコン	
6	0.3	3	3	3	
	0.1	4	3	3	
8	0.3	3	3	3	
	0.1	4	3	3	
11	0.3	3	3	3	
	0.1	4	3	3	
12	0.3	4	3	3	
	0.1	4	3	3	
14	0.3	3	3	3	
	0.1	4	3	3	
20	0.3	3	3	3	
	0.1	3	3	3	
21	0.3	3	3	3	
	0.1	3	3	3	

28	30	3	3	0	0	0
	10	3	3	0	0	0
41	30	4	3	0	0	0
	10	4	3	0	0	0
44	30	3	3	0	0	0
	10	3	3	0	0	0
46	30	3	3	0	0	0
	10	3	3	0	0	0
47	30	3	3	0	0	0
	10	3	3	0	0	0
50	30	3	3	0	0	0
	10	4	3	0	0	0
52	30	3	3	0	0	0
	10	3	3	0	0	0
53	30	3	3	0	0	0
	10	3	3	0	0	0
無処理区	—	0	0	0	0	0

試験例 7 雑草処理

1/50000アールのワグネルポットに畑地土壌を詰め、これにヒエ、ノヒシバ、ダイコンを播種し生育させたものの上に第5表に示す化合物Aの化合物の乳剤を水で稀釈して有効成分濃度を0.1gおよび0.3gとした稀釈液をアール当り10gの濃量となるように小型の加圧

特開 昭52-83686/1

33リT
cinerea の直径 4mm の木太ディスクを本葉上に
接種し、23℃の加湿室で9日間放置して発病
させ、発病度を調査した。下式に従って防除率
を算出し、満5を1に示した。

$$\text{防除率} = \frac{(A) - \text{無防除地区の発病度}}{\text{無防除地区の発病度}(A)} \times 100$$

第 3 表

化合物名	濃度(PPM)	防除率 %
28	500	100
29	5	100
36	5	86.0
37	5	78.0
無防除区	—	0

試験例 3

鉢室内で3〜6葉期に栽培した90鉢組の水
桶(品種金剛風)の芽を20〜30℃に切揃
え、ターンテーブル上で下記化合物の懸濁液

23	0.3	5	3	3
	0.1	5	3	5
25	0.3	5	3	3
	0.1	5	3	3
27	0.3	5	5	3
	0.1	5	5	3
33	0.3	5	5	3
	0.1	5	5	3
41	0.3	5	5	5
	0.1	5	3	3
46	0.3	5	5	5
	0.1	5	5	5
49	0.3	5	5	3
	0.1	5	5	3
22	0.3	5	5	3
	0.1	5	5	3
32	0.3	5	5	3
	0.1	5	5	3
36	0.3	5	5	3
	0.1	5	5	3
無防除区	—	0	0	0

試験例 4

下記表3次に示す●化合物Aの化合物の懸濁
液(500PPM)25mlを直径9cmの鉢に栽培し
た本葉開所のインゲンにターンテーブル上で
下記化合物の懸濁液を散布した。風乾後、別
地に培養したBotrytis

(500PPM)20ml/鉢を散布した。風乾後、
別地にフスマ期で9日間培養したBotrytis
cinerea の菌体を水桶の底面に接種し、鉢全体
を穴あきのビニール袋で覆い、湿度を保持した
状態で23〜29℃の加湿室に放置した。20日
後に発病度を調査し、下式に従って防除率を算
出した。結果を第4表に示す。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{(A) - \text{無防除地区の発病度}}{\text{無防除地区の発病度}(A)} \times 100$$

第 4 表

化合物名	濃度(PPM)	防除率 %
29	500	98.1
37	5	73.3
無防除区	—	0

試験例 4

鉢室内で3〜6葉期に栽培した90鉢組の水
桶(品種金剛風)に下記化合物の500PPM懸

濁液をターンテーブル上で鉢面より20ml散布
した。風乾後、別地に培養したUromyces
sativae の菌体懸濁液を水桶に接種接種し、
23〜29℃の加湿室内に施設状態で放置した。
48時間後に発病した新葉数を調査し、下式に
従って防除率を算出した。結果を第7表に示す。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{(A) - \text{無防除地区の発病数}}{\text{無防除地区の発病数}(A)} \times 100$$

第 7 表

化合物名	濃度(PPM)	防除率 %
28	500	91.8
37	5	85.9
無防除区	—	0

出 典 人 三栄化成工業株式会社
代 理 人 井 野 村 共 興 川 一

姓 名

第 1 頁の続き

特開 昭52-83686(12)

の発 明 者	松谷邦 横浜市緑区つつじが丘5番地 6
同	大田博樹 町田市小川 2 丁目 8 番 2 号
同	直原哲夫 横浜市港北区下田町638番地の 1
同	渡辺久雄 横浜市緑区田奈町23番地の 4